

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤①

Int. Cl. 2:

A 61 K 7/13

B6

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 46 632 A1

①①

Offenlegungsschrift 24 46 632

②①

Aktenzeichen:

P 24 46 632.8

②②

Anmeldetag:

30. 9. 74

④③

Offenlegungstag:

15. 4. 76

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Haarfärbemittel

⑦①

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

⑦②

Erfinder:

Saygin, Ferdi, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath;
Weinrich, Erwin, Dipl.-Chem. Dr., 5657 Haan

DT 24 46 632 A1

4 Düsseldorf, den 19.3.1974
Henkelstraße 67

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Z/Sü

2446632

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4986

"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf Basis von aromatischen beziehungsweise heterocyclischen ω -Cyanacetyl-derivaten als Kupplerkomponente.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und sehr guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwickler-substanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen, wie p-Phenylen-diaminderivate, Diaminopyridine, 4-Amino-pyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone eingesetzt. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden m-Phenylen-diaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt.

Gute Oxidationshaarfärbestoffkomponenten müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

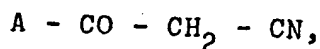
Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein ausreichendes bis sehr gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen und sie sollen darüber hinaus in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin ist von Bedeutung, daß auf dem zu färbenden Haar möglichst kräftige und den natürlichen Haarfarbnuancen weitgehend entsprechende Farbtöne erhalten werden. Natürliche Farbnuancen wie z. B. Braun oder Schwarz können mit den

609816/1005

2446632

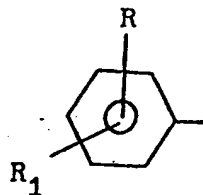
isher bekannten Oxidationsfarben nur durch Mischen verschiedener Nuancen erreicht werden. Dazu bedarf es verschiedener Kupplerkomponenten, die mit dem eingesetzten Entwicklersystem für sich allein einheitliche Farbtöne wie Rot, Blau oder Gelb ergeben. Erst durch die fachgerechte Rezeptur mehrerer Farbtöne können den natürlichen Haarfarben entsprechende Nuancen kombiniert werden. Das bedeutet in der Praxis, daß eine brauchbare natürliche Haarfarbnuance neben dem eingesetzten Entwicklersystem mindestens zwei bis drei unterschiedliche Kupplersubstanzen in unterschiedlichen molaren Mengen enthält. Es bestand daher bei der Suche nach brauchbaren Oxidationshaarfarbstoffen zur Erzeugung natürlicher Haarfarbnuancen die Aufgabe, geeignete Kupplerkomponenten aufzufinden, die bereits bei alleinigem Einsatz in Kombination mit den üblichen Entwicklersubstanzen hervorragende natürliche Braun- bis Schwarznancen auf dem Haar ergeben.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit einem Gehalt an ω -Cyanacetyl-derivaten der allgemeinen Formel



in der A

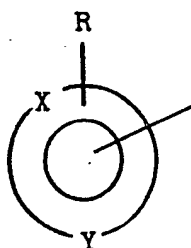
1) einen aromatischen Rest der Formel



wobei R und/oder R_1 Wasserstoff, einen Alkyl-, einen Alkoxy- oder Acylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe,

eine Cyangruppe, eine Hydroxygruppe; eine Amino- oder Mono- bzw. Dialkylaminogruppe, deren Alkylreste 1 - 4 Kohlenstoffatome besitzen, darstellen oder

- 2) einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring aromatischen Charakters der allgemeinen Formel



der gegebenenfalls an einen Benzolring annelliert sein kann, wobei R die vorgenannte Bedeutung besitzt, X und/oder Y Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder nur X oder nur Y die (=CH-)gruppierung darstellen,

bedeutet als Kupplersubstanzen und den in Oxidationshaarfärben üblichen Entwicklerkomponenten den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden.

Bei ihrem Einsatz als Kupplerkomponenten liefern die erfindungsgemäßen Verbindungen mit den im allgemeinen für die Oxidationshaarfärbung verwendeten Entwickler-substanzen die unterschiedlichsten sehr intensiven Braun- und Schwarznancen, wie sie mit diesen Entwickler-substanzen und den bisher bekannten Kupplern einzeln nicht erzielbar waren und stellen somit eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemög-

2446632

lichkeiten dar. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen ω -Cyanacetyl-derivate durch sehr gute Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen, durch eine gute Löslichkeit im Wasser, eine gute Lagerstabilität und toxikologische, sowie dermatologische Unbedenklichkeit aus.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbungen einzusetzenden ω -Cyanacetyl-derivate stellen literaturbekannte Produkte dar, deren Herstellung von J.B. Dorsch und S.M. Mc Elvain im J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 2960, von R.S. Long im J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 990, von B.H. Chase und J. Walker im J. Amer. Chem. Soc. (1953) 3518, von W.H. Hartung und A.N. Mattocks im J. Pharm. Sci. 53 (1964) 550 ferner in der britischen Patentschrift 695 164, den amerikanischen Patentschriften 2 392 167, 2 610 979, 2 563 376 und den deutschen Patentschriften 902 939 und 865 311 beschrieben ist. Als Verwendungsmöglichkeiten werden dabei die Synthese von Azofarbstoffen oder Metallkomplexfarbstoffen sowie der Einsatz in der Farbfotografie angegeben.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Kupplerkomponenten sind zum Beispiel ω -Cyanacetophenon, 2-Chlor- ω -cyanacetophenon, 3-Chlor- ω -cyanacetophenon, 4-Chlor- ω -cyanacetophenon, 2,4-Dichlor- ω -cyanacetophenon, 3,4-Dichlor- ω -cyanacetophenon, 2,5-Dichlor- ω -cyanacetophenon, 2,6-Dichlor- ω -cyanacetophenon, 2-Brom- ω -cyanacetophenon, 4-Brom- ω -cyanacetophenon, 2-Nitro- ω -cyanacetophenon, 3-Nitro- ω -cyanacetophenon, 4-Nitro- ω -cyanacetophenon, 2-Methyl- ω -cyanacetophenon, 3-Methyl- ω -cyanacetophenon, 4-Methyl- ω -cyanacetophenon, 2-Methoxy- ω -cyanacetophenon, 3-Methoxy- ω -cyanacetophenon, 4-Methoxy- ω -cyanacetophenon, 2-Äthoxy- ω -cyanacetophenon, 3-Äthoxy- ω -cyanacetophenon

2446632

pnenon, 4-Äthoxy- ω -cyanacetophenon, 2,4-Dimethyl- ω -cyanacetophenon, 2,5-Dimethyl- ω -cyanacetophenon, 2,3-Dimethyl- ω -cyanacetophenon, 2,6-Dimethyl- ω -cyanacetophenon, 2-Hydroxy- ω -cyanacetophenon, 3-Hydroxy- ω -cyanacetophenon, 4-Hydroxy- ω -cyanacetophenon, 2-Amino- ω -cyanacetophenon, 3-Amino- ω -cyanacetophenon, 4-Amino- ω -cyanacetophenon, 3-Dimethylamino- ω -cyanacetophenon, 4-Dimethylamino- ω -cyanacetophenon, 3- β -Hydroxyäthylamino- ω -cyanacetophenon, 4- β -Hydroxyäthylamino- ω -cyanacetophenon, 3-Diäthylamino- ω -cyanacetophenon, 4-Diäthylamino- ω -cyanacetophenon, 2-Amino-6-hydroxy- ω -cyanacetophenon, 3-Amino-2-hydroxy- ω -cyanacetophenon, 4-Amino-3-hydroxy- ω -cyanacetophenon, 3-Amino-2-methoxy- ω -cyanacetophenon, 4-Amino-6-methoxy- ω -cyanacetophenon, 3-Amino-5-methoxy- ω -cyanacetophenon, 3-Amino-2-methyl- ω -cyanacetophenon, 4-Amino-5-methyl- ω -cyanacetophenon, 2-Amino-3-methyl- ω -cyanacetophenon, 2,5-Dimethoxy-4-amino- ω -cyanacetophenon, 2-Nitro-4-amino- ω -cyanacetophenon, 2-Nitro-5-amino- ω -cyanacetophenon, 2-Amino-4-chlor- ω -cyanacetophenon, 3-Amino-2-chlor- ω -cyanacetophenon, 4-Amino-3-chlor- ω -cyanacetophenon, 4-Dimethylamino-2-chlor- ω -cyanacetophenon, 5-Amino-2-cyano- ω -cyanacetophenon, 2- ω -Cyanoacetyl-furan, 4- ω -Cyanoacetyl-pyridin, 5-Amino-2-(ω -cyanoacetyl)-pyridin, 1-Phenyl-3-(ω -Cyanoacetyl)-pyrazol, 2-(ω -Cyanoacetyl)-indol, 3-(ω -Cyanoacetyl)-indazol, 5-Amino-2-(ω -cyanoacetyl)-benzofuran, 5-Amino-2-(ω -cyanoacetyl)-thianaphthen, 5-Amino-1-methyl-2-(ω -cyanoacetyl)-benzimidazol, 5-Amino-2-(ω -cyanoacetyl)-thiophen zu nennen.

2446632

Als Beispiele für in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe, wie p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Dimethylaminoanilin, p-Aminophenol, p-Diaminoanisol beziehungsweise andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen, NH_2 -Gruppen, NHR-Gruppen, NR_2 -Gruppen, wobei R einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate wie 4-Amino-1-phenyl-3-carbamoyl-pyrazolon-5 anzuführen.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kuppler-Komponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß zum Einsatz gelangt.

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Kupplerkomponente und die Entwicklersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Kupplerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden ω -Cyanacetyl-derivate als auch die Entwicklersubstanz Gemische der vorstehend genannten Entwicklerkomponenten darstellen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel andere bekannte und übliche Kupplerkomponenten, sowie auch gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

2446632

Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfärbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat, sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Als Kupplerkomponente besitzen dabei die erfindungsgemäßen ω -Cyanacetyl-derivate den Vorteil, daß sie bereits bei oxidativer Kupplung durch Luftsauerstoff voll befriedigende Färbeergebnisse liefern und somit eine Haarschädigung durch das sonst für die oxidative Kupplung eingesetzte Oxidationsmittel vermieden werden kann. Wird jedoch gleichzeitig neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar erwünscht, so ist die Mitverwendung von Oxidationsmitteln erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen, wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z.B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ, wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte

2446632

von Äthylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöle und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z. B. Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 - 30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 - 25 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8 - 10 erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Braun- und Schwarztöne zeigen unter Einsatz unterschiedlicher Entwickler- und Kupplerkomponenten eine sehr große Natürlichkeit und Variationsmöglichkeit der Farbnuancen und außerordentliche Farbtintensität. Die erzielten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibechtheitseigenschaften und lassen sich leicht mit Reduktionsmitteln wieder abziehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

2446632

Beispiele

In den nachstehend aufgeführten Beispielen gelangten folgende als Entwicklerkomponente in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln zu verwendende Verbindungen zum Einsatz:

Entwicklerkomponente A: p-Toluyldiamin

" B: 2,5-Diaminoanisol

" C: p-Phenylendiamin

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

10 Gew.-Teilen Fettalkoholen der Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$

10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)

Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$

75 Gew.-Teilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten ω -Cyanacetyl-derivate und Entwicklersubstanzen eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde entweder mit Luftsauerstoff oder mit 1%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die jeweilige Färbecreme mit oder ohne zusätzlichem Oxidationsmittel wurde auf zu 90 % ergrautes, nicht besonders vorbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel

10

2446632

ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

- 11 -

2446632

Tabelle 1

Beispiel	Kuppler	Entwickler	Erhaltener Farbton	
			bei Luftoxidation	mit 1%iger H_2O_2 -Lösung
1	ω -Cyanacetophenon	A	intensives Rot-braun	intensives Rot-braun
2	"	B	intensives Braun	intensives Braun
3	4-Chlor- ω -cyan-acetophenon	A	haselnußbraun	haselnußbraun
4	"	B	sattbraun	sattbraun
5	3-Chlor- ω -cyan-acetophenon	A	intensives Braun	intensives Braun
6	"	B	intensives Braun	intensives Braun
7	2-Chlor- ω -cyan-acetophenon	A	intensives Rotbraun	Braun
8	"	B	erdbraun	erdbraun
9	2,4-Dichlor- ω -cyan-aceto-phenon	A	rehbraun	rehbraun
10	"	B	erdbraun	erdbraun
11	4-Methyl-2-cyan-acetophenon	A	tizianrot	intensives Braun
12	"	B	sehr intensives Rotbraun	sehr intensives Rotbraun
13	2-Methoxy- ω -cyan-aceto-phenon	A	haselnußbraun	haselnußbraun
14	"	B	rotbraun	rotbraun
15	4-Methoxy- ω -cyan-aceto-phenon	A	mittelbraun	mittelbraun
16	"	B	dunkelbraun	dunkelbraun
17	3-Nitro- ω -cyan-acetophenon	A	haselnußbraun	haselnußbraun
18	"	B	dunkelbraun	dunkelbraun
19	2-Nitro- ω -cyan-acetophenon	A	mittelbraun	mittelbraun
20	"	B	braungrau	braungrau

12

2446632

Fortsetzung Tabelle i

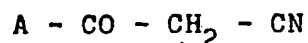
Beispiel	Kuppler	Entwickler	Erhaltener Farbton	
			bei Luftoxidation	mit 1%iger H ₂ O ₂ -Lösung
21	3-Amino- ω -cyan- acetophenon	A	rotbraun	dunkelbraun
22	"	B	intensives Tizianrot	dunkelbraun
23	4-Amino- ω -cyan- acetophenon	A	rotbraun	haselnußbraun
24	"	B	dunkelbraun	dunkelbraun
25	2-Acetamido- ω - cyan-acetophenon	A	mittelbraun	mittelbraun
26	"	B	schwarzbraun	schwarzbraun
27	2-(ω -Cyanocetyl)- furan	A	rotbraun	rotbraun
28	"	B	violettbraun	violettbraun
29	4-(ω -Cyanocetyl)- pyridin	A	haselnußbraun	haselnußbraun
30	"	B	schwarzbraun	schwarzbraun
31	4-(ω -Cyanocetyl)- pyridin	C	mittelbraun	schwarzbraun

13

2446632

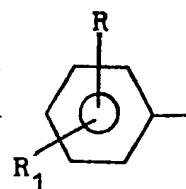
Patentansprüche

1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an ω -Cyanacetyl-derivaten der allgemeinen Formel



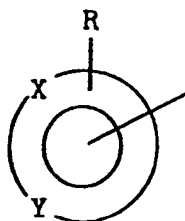
in der A

- 1) einen aromatischen Rest der Formel



wobei R und/oder R_1 Wasserstoff, einen Alkyl-, einen Alkoxy- oder Acylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyangruppe, eine Hydroxygruppe, eine Amino- oder Mono- bzw. Dialkylaminogruppe, deren Alkylreste 1 - 4 Kohlenstoffatome besitzen, darstellen oder

- 2) einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring aromatischen Charakters der allgemeinen Formel



14

2446632

der gegebenenfalls an einen Benzolring annelliert sein kann, wobei R die vorgenannte Bedeutung besitzt, X und/oder Y Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder nur X oder nur Y die (=CH-)-gruppierung darstellen,

bedeutet als Kupplersubstanzen und den in Oxidationsfarben üblichen Entwicklerkomponenten.

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Gemisch der ω -Cyanacetyl-derivate als Kupplersubstanzen.
3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt weiterer üblicher Kupplersubstanzen, sowie gegebenenfalls üblicher direktziehender Farbstoffe.
4. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 - 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Kuppler-Entwickler-Kombination von 0,2-5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel.